

544,185

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年9月2日 (02.09.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/073975 A1

(51)国際特許分類⁷:
H05K 1/05, G11B 5/60, 21/21

B32B 15/08,

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/001316

(22)国際出願日: 2004年2月9日 (09.02.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-39146 2003年2月18日 (18.02.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5番 2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 廣田幸治 (HIROTA,Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中澤 巨樹 (NAKAZAWA,Naoki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 児玉 洋一 (KODAMA,Youichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- USのみのための発明者である旨の申立て(規則4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAYERED POLYIMIDE/METAL PRODUCT

(54)発明の名称: ポリイミド金属積層体

WO 2004/073975 A1

(57) Abstract: A layered polyimide/metal product which comprises a metal foil and a polyimide resin layer formed thereon, wherein the polyimide resin does not crack or separate over a length of 100 μm or longer in the polyimide resin and/or at the interface between the polyimide resin and the metal foil when the product is heated for 5 to 10 minutes in an oven having an internal temperature of 340 to 360°C, and the polyimide resin has a coefficient of hydroexpansibility at 32°C of 1 to 20 ppm/%RH and a rate of etching with 50 wt.% aqueous potassium hydroxide solution with a temperature of 80°C of 1.0 μm/min or higher on the average. The layered polyimide/metal product has satisfactory heat resistance and excellent dimensional stability. It can be processed by etching with an alkali solution.

(57)要約: 金属箔上にポリイミド系樹脂が形成された積層体において、ポリイミド系樹脂が、雰囲気温度340~360°Cのオーブン中にて5~10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び/またはポリイミド系樹脂と金属箔の界面に100 μm以上の剥がれが発生しないものであり、32°Cにおける湿度膨張係数が1~20ppm/%RHであり、且つ80°C、50wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が1.0 μm/min以上であるポリイミド金属積層体である。本発明により、耐熱性が良好で、寸法安定性に優れる、アルカリ溶液によるエッティング加工が可能な、ポリイミド金属積層体を提供することができる。

明細書

ポリイミド金属積層体

5

技術分野

本発明は、フレキシブル配線基板やハードディスクドライブのワイアレスサスペンション等に広く使用されている、ポリイミド金属積層体に関するものである。

詳しく述べては、ポリイミドの耐熱性が良好であり、温度に対する寸法安定性に優れ、且つウェットエッティング性が良好であるため、高温での部品アッセンブリーが可能で、且つ超微細加工が可能な、高密度回路基板材料に適するポリイミド金属積層体に関するものである。

15

背景技術

現在、ハードディスクドライブの高密度化・高速化に伴い、ハードディスクドライブ用サスペンションには、主として銅配線がサスペンション上に直接形成された、いわゆるワイアレスサスペンションが用いられている。このワイアレスサスペンションの材料として、銅合金／ポリイミド／SUS304からなるポリイミド金属積層体が広く使用されている。

このようなポリイミド金属積層体を用いて、ワイアレスサスペンションを製造する方法として、例えば銅合金層及びSUS304層に所定のパターンを施した後、ポリイミド層をプラズマエッティングにより除去しサスペンションを加工する製造方法が提案されている(特開平9-293222号公報等参照)。このようなプラズマエッティングを用いる方法は、微細な形状を有するポリイミドエッティングが容易であり、且つフライングリードの形成が容易であるため、サスペンションの設計に

自由度を持つことができるという利点を持つ。しかしながら、プラズマエッティングはポリイミドのエッティング速度が金属等のエッティング速度に比べ極めて遅く、また、枚葉式でのエッティングとなるため、生産性が非常に悪く、更にプラズマエッティング装置が高価であり、プロセスコストも嵩むという欠点があった。

このような問題点を解決するため、ポリイミド層のエッティング方法としてプラズマエッティングの代わりに、アルカリ水溶液によるウェットエッティングが可能なポリイミド層を用いることにより、ウェットエッティングを適用できることが提案されている（特開 2002-240193 号公報等参照）。該公報には、ポリイミド金属積層板において、ポリイミド層としてアルカリ水溶液によるウェットエッティングが可能であり、金属箔との接着性が良好なものを用いることにより、ウェットエッティング可能な積層板が提案されている。しかし、ポリイミド系樹脂自体の耐熱性には留意されているものの、ポリイミド系樹脂と金属箔界面及び界面近傍の耐熱性には何ら関心がはらわれておらず、該公報に記載のポリイミド金属積層板を加工する際に 300°C 以上の高温に曝されると、ポリイミド系樹脂と金属箔界面及び界面近傍に剥がれが生じやすいという問題があった。また、ポリイミド系樹脂の熱膨張係数が金属箔の熱膨張係数とほぼ同一の範囲内にあるため、熱処理による寸法安定性に優れるという特徴を有しているが、温度変化に対する寸法安定性に何ら関心が払われおらず、ポリイミド金属積層板をウェットエッティングにより加工する際、温度変化の影響により、加工形状が歪むとの問題点が指摘されていた。

25

発明の開示

本発明の目的は、上記の問題に鑑み、ポリイミド金属積層体の加工の際に曝される温度変化・温度変化に対する寸法安定性に優れる超微細加工が可能な耐熱性に優れるポリイミド金属積層体を提供すること

にある。また、本発明はアルカリ水溶液によるウェットエッティングが可能なポリイミド金属積層体を提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討の結果、ポリイミド系樹脂の両側に銅箔及びステンレス箔、もしくは両側にステンレス箔が形成されたポリイミド金属積層体において、ポリイミド系樹脂としてポリイミドとステンレス箔もしくは銅箔との界面及び界面近傍において350°C以上の耐熱性を有し、32°Cにおける湿度膨張係数が1～20 ppm/%RHであり、更に350°C、60分加熱後のピール強度が1.0 kN/m以上であり、且つアルカリ水溶液によるウェットエッティングが可能であるポリイミド系樹脂を用いることにより、上記課題を解決でき、ウェットエッティングが可能なポリイミド金属積層体が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、ポリイミド系樹脂の両側に銅箔及びステンレス箔、もしくは両側にステンレス箔が形成されたポリイミド金属積層体において、ステンレス箔もしくは銅箔に接するポリイミド系樹脂が、耐熱温度350°C以上であり、32°Cにおける湿度膨張係数が1～20 ppm/%RHであり、且つ80°C、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度の平均値が1.0 μm/min以上であり、更に350°C、60分加熱後のピール強度が1.0 kN/m以上であることを特徴とするポリイミド金属積層体に関するものである。

本発明によれば、ポリイミドと金属箔界面及び界面近傍の耐熱性を向上し、ポリイミドの湿度変化に対する膨張・収縮を極力抑えることにより、ポリイミド金属積層体の加工の際に曝される温度変化・湿度変化に対する寸法安定性に優れるポリイミド金属積層体を提供することができる。従って、本発明の積層体を用いることにより、高温での部品実装に対応でき、超微細加工が可能となる。また、アルカリ溶液によるエッティング速度が速いポリイミド金属積層体が得られるので、エッティングにおける生産性を上げることができる。よって、特に、ハ

ードディスクドライブのサスペンション材料として好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

- 5 本発明のポリイミド金属積層体は、ポリイミド系樹脂の両側に銅箔及びステンレス箔、もしくは両側にステンレス箔が形成されたポリイミド金属積層体であり、具体的には、SUS／ポリイミド系樹脂／銅箔の構造、または、SUS／ポリイミド系樹脂／SUSの構造を有するものである。ポリイミド系樹脂層としては、ポリイミド、ポリアミドイミド等を挙げることができ、好ましくは、ポリイミドである。ポリイミド系樹脂層は、単層であっても、多層であっても本発明に属するものであり、好ましくはすべてポリイミド樹脂からなる多層のものである。ポリイミド樹脂層は、製造が簡便であり、また特性の制御がしやすい点から、2～3層が好ましい。
- 10 15 本発明でいう耐熱温度350℃以上とは、雰囲気温度340～360℃のオーブン中にて5～10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び／またはポリイミド系樹脂とステンレス箔及び／又は銅箔の界面に100μm以上の剥がれが発生しない温度のことである。
- 20 本発明でいう湿度膨張係数とは、空気雰囲気温度32℃、雰囲気の相対湿度を20%、40%、60%、80%に変えた時、ポリイミド系樹脂の膨張率を、日本ブルカーエイエックスエス製サーモメカニカルアナライザー（TMA）を用いて測定し、膨張率の平均値を計算した値である。
- 25 本発明でいう350℃、60分加熱後のピール強度とは、銅箔及びステンレス箔を所定の幅、例えば1.0mm幅のライン状にエッティング加工を施し、ピール強度試験片を作成し、次いでこの試験片を雰囲気温度340～360℃のオーブン中にて60分間加熱を行い、その

後銅箔及びステンレス箔をポリイミド系樹脂から引き剥がし、ピール強度を測定することにより得られる値のことである。

本発明のポリイミド金属積層体において、銅箔及びステンレス箔、もしくはステンレス箔の間に形成されているポリイミド系樹脂層の耐熱温度は、雰囲気温度340°C～360°C、好ましくは350°C付近のオープン中にて5～10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び／またはポリイミド系樹脂と金属箔の界面に100μm以上の剥がれが発生しないことが必要である。本発明のポリイミド金属積層体は、フレキシブル配線板やサスペンションに加工され、チップやスライダをポリイミド金属積層体上にアッセンブルする際に、350°C程度の加熱雰囲気に曝される。その際に剥がれが発生しないことが望まれるからである。

オープン中の雰囲気は、空気である。雰囲気温度とは、ポリイミド金属積層体の温度が340～360°C、好ましくは350°Cになる温度のことであり、オープン中の全体の温度が340～360°C、好ましくは350°Cになっていることは必要としない。オープン中にて5～10分程度加熱する必要があるが、好ましくは、10分の加熱が必要である。長時間における耐熱性が望まれるからである。オープン中にて加熱中及び／または加熱後において、100μm以上の剥がれが発生しないことが必要であるが、ここで剥がれが発生する場所は、ポリイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂と金属箔の界面、いずれの場所においても剥がれないことが必要である。剥がれの大きさは、100μm未満の大きさであれば外観上問題ないが、好ましくは50μm未満、より好ましくは0.1μm未満である。

また、本発明のポリイミド金属積層体において、銅箔及びステンレス箔、もしくはステンレス箔の間に形成されているポリイミド系樹脂層は、32°Cにおける湿度膨張係数が1～20ppm/%RHであることが、湿度に対するポリイミド金属積層体の寸法安定性の観点から、必要で

ある。湿度膨張係数は、小さいほうが湿度に対する寸法安定性が優れるので好ましい。好ましくは1～1.5 ppm/%RH、より好ましくは1～1.0 ppm/%RHである。一般的に、ポリイミドの湿度膨張係数は、ポリイミドの吸水率を低くすること及び、熱膨張係数を低下させることにより、低減することが可能である。すなわち、ポリイミドのポリマー鎖中含まれるイミド基の濃度を低減することにより、吸水率を下げることができ、ポリイミドの骨格を剛直な構造にすることにより、熱膨張係数を下げることができる。

また、本発明のポリイミド金属積層体において、銅箔及びステンレス箔、もしくはステンレス箔の間に形成されているのポリイミド系樹脂は、80℃、50wt%の水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度の平均値が1.0 μm/min以上であることが必要である。より好ましくは1.5 μm/min以上である。エッティング速度は大きいほど、ポリイミド系樹脂の加工形状が良いことから好ましいが、エッティング速度が5.0 μm/min未満の方が、加工形状のコントロールが容易であるため好ましい。ポリイミド系樹脂が二層以上のポリイミド系樹脂で形成されている場合は、用いられている全ての層のポリイミド系樹脂のエッティング速度の平均値が1.0 μm/min以上であれば良く、構成するそれぞれの層のエッティング速度の値は限定されない。ここでエッティング速度の平均値とは、ポリイミド系樹脂の厚みをポリイミド系樹脂を全てエッティング除去するために必要とした時間で割った値のことである。平均値1.0 μm/min以上の場合には、エッティングの際の生産性がよい。エッティング速度は、ポリイミド系樹脂の分子構造により変化する。従って、ポリイミド系樹脂に使用するジアミンと酸二無水物の構造に依存し、エッティング速度は変化するため、使用できるジアミンと酸二無水物の種類と量に制約がある。

本発明のポリイミド金属積層体のポリイミド系樹脂を実際エッティング加工する場合、エッティング液は、アルカリ水溶液であればよく、上

記 80 °C、50 wt % の水酸化カリウム水溶液に限定されるものではない。エッティング液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等を用いることができる。アルカリ水溶液にポリイミドとの親和性を向上させ、エッティングを促進させるために、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ヒドラジン 1 水和物、エチレンジアミン、ジメチルアミン等を含有させることも好ましい。含有する割合は、5 ~ 80 % の割合で混合することが可能である。好ましくは、30 ~ 50 % の割合である。

本発明のポリイミド金属積層体は、ポリイミド系樹脂層の 350 °C、60 分加熱後のピール強度が、1.0 kN/m 以上であることも必要である。350 °C、60 分加熱後のピール強度とは、銅箔及びステンレス箔を所定の幅、例えば 1.0 mm 幅のライン状にエッティング加工を施し、ピール強度試験片を作成し、次いでこの試験片を雰囲気温度 340 ~ 360 °C のオーブン中にて 60 分間加熱を行い、その後銅箔及びステンレス箔をポリイミド系樹脂から引き剥がし、ピール強度を測定することにより得られる値のことである。ピール強度のより好ましい範囲は、1.0 kN/m ~ 3.0 kN/m であり、この範囲であれば金属を回路加工後に剥がれ・変形等がなく微細な加工に適する。1.0 kN/m 未満では、回路加工後の剥がれが発生し、好ましくない。3.0 kN/m より大きい場合は、樹脂の内部剥離が起こる場合があり、その場合、もはやポリイミド系樹脂層と金属のピール強度を意味するとはいえないくなってしまう。

本発明のポリイミド金属積層体において、ステンレス箔もしくは銅箔と接するポリイミド系樹脂が、好ましくは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するテトラカルボン酸二無水物が、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、ピロメリット酸二無水物、p-

フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物であり、且つ3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が使用するテトラカルボン酸二無水物の5モル%以上50モル%以下のものであることが好ましい。より好ましい範囲は、10モル%以上40モル%以下である。3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物をこの範囲で用いることにより、水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度を低下させずに、ポリイミド金属積層体の耐熱温度が向上するという好ましい効果が得られる。

また本発明のポリイミド金属積層体において、ステンレス箔もしくは銅箔と接するポリイミド系樹脂が、好ましくは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用する全テトラカルボン酸二無水物の50モル%以上がピロメリット酸二無水物であることが好ましい。より好まし範囲は60モル%以上90モル%以下である。ピロメリット酸二無水物をこの範囲で用いることにより、水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度が向上するという好ましい効果が得られる。

即ち、本発明のポリイミド金属積層体において、ステンレス箔もしくは銅箔と接するポリイミド系樹脂が、好ましくは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、より好ましくは使用するテトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAと略記する場合がある)50%以上、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下、BTDAと略記する場合がある)5~50%(合計が100%を越えることはない)であり、より好ましくはBTDA10~4

0 %、PMDA 60 ~ 90 % (合計が 100 % を越えることはない) である。

本発明のポリイミド金属積層体において、さらに好ましくはステンレス箔もしくは銅箔と接するポリイミド系樹脂が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを含むものである。好ましくは1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンを含むものである。また、熱可塑性ポリイミドの特性を損なわない範囲内で任意のジアミンを添加することもできる。これらジアミンをこれら以外の任意のジアミンと混合する場合、これら特定ジアミンを 70 モル% 以上混合することが好ましい。より好ましくは、80 モル% 以上である。

任意のジアミンの例としては、特に限定されず具体例として、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、

4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4-(4-アミノフェニキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-(3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' -ビス (3-アミノフェノキシ) ピフェニル、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ピフェニル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル]

ベンゼン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、5 4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 10 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)

フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)
フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)
フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)
フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)
5 フェノキシ)-2-メチルベンゼン、1, 3-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)-4-メチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2-エチルベンゼン、1,
3-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)-5-sec-
ブチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェ
10 ノキシ)-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(2-アミノ-6-メチルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス
(2-(2-アミノ-6-エチルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、
1, 3-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)-4-メチルフェノキシ)
シ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)-4-
15 tert-ブチルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、
1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2, 3-ジメチルベンゼン、1, 4-ビス(3-(2-アミノ-3-プロピルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(3-ア
20 ミノフェノキシ)フェノキシ)-4-メチルベンゼン、1, 2-ビス
(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)-3-n-ブチルベンゼン、1, 2-ビス(3-(2-アミノ-3-プロピルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(10-アミノデカメチレン)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノフェノキシメチル)テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。これらジアミンを30モル%未満の割合で混合する
25 ことができる。好ましくは、20モル%未満である。

前述の熱可塑性ポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の反応モル比は、0.75～1.25の範囲が、反応の制御が容易であること、および合成される熱可塑性ポリイミドの加熱流動性が良好であることから好ましく、更に好ましくは、0.5 90～1.10である。

本発明のポリイミド金属積層体の製造方法としては、ポリイミド系樹脂と銅箔及びステンレス箔とを、ポリイミド系樹脂を挟み込むように加熱圧着して行なうか、ポリイミドの前駆体ワニスを銅箔またはステンレス箔に塗布した後、乾燥し、さらに銅箔またはステンレス箔を10 加熱圧着して行う方法等を用いることができるが、特にこれに限定されるものではない。

また、本発明のポリイミド金属積層体を、金属箔のエッティング加工、ポリイミドのウェットエッティング加工を施すことにより、ハードディスクドライブのサスペンションへ加工し、使用される。

本発明のポリイミド金属積層体は、ポリイミド系樹脂層の両面に銅箔及び又はステンレス箔が形成されたものである。銅箔としては特に限定されず、本発明でいう銅箔には、銅合金箔も含むものとする。好ましくはバネ特性を有するものがよい。好ましい市販品の具体例としては、オーリン社製C7025箔、オーリン社製B52箔、日鉱マテリアルズ社製NK120箔、古河電工社製EFTEC64-T、日本電解社製USLP箔等が挙げられる。ステンレス箔についても特に限定はないが、好ましくはバネ特性を有するものがよい。好ましい具体例としては、新日鐵社製 SUS304H-TA箔、東洋精箔社製 SUS304H-TA箔等が挙げられる。尚、バネ特性とは、金属やゴムが有する弾性的挙動のことをいい、変形を受けた時、元の形に復元する十分な強さを有する特性のことを言う。本発明のポリイミド金属積層体をハードディスクドライブ用サスペンションとして用いる場合、バネ特性が必要となる。

本発明において、金属箔を薄くすることにより、ポリイミド金属積層体が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから望ましく、銅箔及び又はステンレス箔の厚みは、好ましくは $2 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

- 5 熱可塑性ポリイミドの厚みは、金属箔と同様に、薄くすることにより、ポリイミド金属積層体が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

本発明のポリイミド金属積層体において、ポリイミド系樹脂層は好ましくは多層形成されるものであり、より好ましくはポリイミド系樹脂層が、熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミド層／熱可塑性ポリイミド層という三層構造を有するものである。ステンレス箔及び銅箔に直接接する好ましい熱可塑性ポリイミドは上述の通りであり、その他の層を形成するポリイミド系樹脂層としては、特に限定されないが、市販の非熱可塑性ポリイミドフィルムが利用でき、鐘淵化学株式会社製：商品名アピカルN P I、アピカルH P（登録商標）、東レ・デュポン株式会社製：商品名K a p t o n E N（登録商標）等が好ましく用いられる。また、ステンレス箔及び銅箔に直接接する熱可塑性ポリイミドに積層することのできるポリイミド系樹脂層としては、上記市販の非熱可塑性ポリイミドフィルム以外にポリイミド金属積層体の特性を損なわない範囲内で、公知のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる任意のポリイミドも利用することができ、ポリイミド系樹脂層全体の特徴として、前述の特徴を有するようすれば、特に制限されない。

- 25 本発明のポリイミド金属積層体において、ポリイミド系樹脂層が熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミド層／熱可塑性ポリイミド層という構造を有する場合、非熱可塑性ポリイミドとしては好ましくは、4, 4' - ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 3' - ジ

アミノビフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも1種のジアミンと、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物から合成された非熱可塑性ポリイミドAと、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンと、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物から合成された非熱可塑性ポリイミドBのブレンドであり、かつAとBのブレンド比率がA:B=6~25:94~75であるものを用いることができる。

本発明のポリイミド金属積層体において、ポリイミド系樹脂層が熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミド層／熱可塑性ポリイミド層という構造を有する場合、もう一方側の熱可塑性ポリイミドとしては、前述の熱可塑性ポリイミドでも問題なく使用可能であるが、その他の好ましい熱可塑性ポリイミドとして、使用するテトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物と、使用するジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを含むものであるものが好ましい。より更に好ましくは、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3, 3'-ジアミノベンゾフェノンからなる熱可塑性ポリイミド等が挙げられる。

ポリイミド系樹脂が多層の場合は、銅箔及びステンレス箔と接する熱可塑性ポリイミドの厚みは好ましくは0.5~3μm、より好ましくは0.5~2μmである。熱可塑性ポリイミドと接する非熱可塑性ポリ

イミドの厚みは好ましくは 5～16 μm、より好ましくは 6～9 μm である。上記ポリイミド系樹脂の厚みは、金属箔と同様に、薄くすることにより、ポリイミド金属積層体が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから、ポリイミド系樹脂全体の厚みが 12.5～75 μm が好ましく、さらに好ましくは、12.5～18 μm である。

上記ポリイミド系樹脂は、一般的には N-メチルピロリドン (NMP)、メチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルフォキサイド (DMSO)、硫酸ジメチル、スルフォラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライムなどの溶媒中において、上記テトラカルボン酸二無水物と上記ジアミンを所定の割合で混合し、反応温度 0～100 °C の範囲内で反応させることにより、ポリイミド系樹脂の前駆体溶液が得られ、さらに、この溶液を 200 °C～500 °C 高温雰囲気で熱処理して、イミド化する等の公知の方法により得られる。

本発明のポリイミド金属積層体は、例えばポリイミド系樹脂とステンレス箔及び銅箔とを加熱圧着することにより製造することができる。ポリイミド系樹脂と金属箔とを加熱圧着する方法について述べる。加熱圧着する方法について制限はないが、例えば、代表的方法として、加熱プレス法及び／又は熱ラミネート法等が挙げられる。加熱プレス法としては、例えば、ポリイミド系樹脂と金属箔をプレス機の所定のサイズに切りだし、重ね合わせをおこない、加熱プレスにより加熱圧着することにより製造できる。加熱温度としては、150～600 °C の温度範囲が望ましい。加圧力としては制限は無いが、好ましくは 0.01～50 MPa で製造できる。加圧時間としては、特に制限はない。

熱ラミネート方法としては特に制限は無いが、ロールとロール間に挟み込み、張り合わせを行なう方法等が好ましい。ロールは金属ロール、ゴムロール等が利用できる。材質に制限はないが、金属ロールと

しては、鋼材やステンレス材料が使用される。表面にクロムメッキ等が処理されたロールを使用することが好ましい。ゴムロールとしては、金属ロールの表面に耐熱性のあるシリコンゴム、フッ素系のゴムを使用することが好ましい。ラミネート温度としては、100～300°Cの温度範囲が好ましい。加熱方式は、伝導加熱方式の他、遠赤外等の輻射加熱方式、誘導加熱方式等も利用できる。熱ラミネート後、加熱アニールすることも好ましい。加熱装置として、通常の加熱炉、オートクレーブ等が利用できる。加熱雰囲気として、空気、イナートガス（窒素、アルゴン）等が利用できる。加熱方法としては、フィルムを連続的に加熱する方法またはフィルムをコアに巻いた状態で加熱炉に放置する方法のどちらの方法も好ましい。加熱方式としては、伝導加熱方式、輻射加熱方式、及びこれらの併用方式等が好ましい。加熱温度は、200～600°Cの温度範囲が好ましい。加熱時間は、0.05～5000分の時間範囲が好ましい。

また、本発明のポリイミド金属積層体は、ポリイミド系樹脂の前駆体ワニスを金属箔に塗布した後、乾燥することにより製造することができる。金属箔上に熱可塑性ポリイミドの溶液、または、該熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液（以下、これらを総称してワニスという）を直接塗布・乾燥することにより製造することができる。ワニスは、前記の特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を溶媒中で重合して得られた溶液である。

金属箔上に直接塗布する方法としては、ダイコーラー、コンマコーラー、ロールコーラー、グラビアコーラー、カーテンコーラー、スプレーコーラー等の公知の方法が採用できる。塗布する厚み、ワニスの粘度等に応じて適宜利用できる。

塗布したワニスを乾燥・キュアする方法は、通常の加熱乾燥炉が利用できる。乾燥炉の雰囲気としては、空気、イナートガス（窒素、アルゴン）等が利用できる。乾燥の温度としては、溶媒の沸点により適

宜選択するが、60～600℃の温度範囲が好適に利用される。乾燥の時間は、厚み、濃度、溶媒の種類により適宜選択するが0.05～500分程度で行なうのが望ましい。

本発明のポリイミド金属積層体は、金属層を回路加工した後、ポリイミド系樹脂により回路がカバーコートされる。カバーコートに用いられるポリイミド系樹脂は350℃の環境下で60分以上の高温キュアが必要とされる。この高温キュア後においても、ポリイミド金属積層体のピール強度が十分に高いことが好ましい。より好ましくは、1.0 kN/m以上である。

本発明によれば、耐熱性、湿度に対する寸法安定性、ポリイミドエッチング性に優れたポリイミド金属積層体が得られる。そのため、本発明のポリイミド金属積層体は、特にハードディスク用サスペンションとして好適に使用される。ハードディスク用サスペンションの作成方法としては、一般的に以下の方法により行なうことができる。

まず、回路を形成する本発明の金属積層体の金属表面に感光性樹脂を塗布または、張り合せにより形成する。そこに、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ、感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液にて未露光部を溶出させ、所望の回路の像を金属上に形成する。その状態のものを塩化第二鉄等の金属を溶解することができる溶液に浸漬または、溶液を基板上に噴霧することにより露出している金属を溶解させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し、回路とする。

次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターン像が描かれたマスクを密着させウェットエッチングプロセスにて絶縁樹脂層をパターニングする。パターニングを行なった後、レーザー溶接等により、ロードビームと呼ばれるステンレス加工品と接合することにより、サスペンションを作成することができる。尚、本発明のハ

ードディスク用サスペンションの製造方法は、上記製造方法に限定されることはなく、その他の方法によって製造されても構わない。

(実施例)

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明を更に具体的に説明する。

5 なお、実施例における各種特性の評価は以下の方法による。

[耐熱性の評価]

作成したポリイミド金属積層体を雰囲気温度が 350 °C となっているイナートオーブン中に導入し、10 分間放置した。その後、当該ポリイミド金属積層体をイナートオーブンから取りだし、室温まで冷却した後、ポリイミド系樹脂の表面から、100 倍の実体顕微鏡にて剥がれが発生していないか確認を行なった。また、剥がれが存在していた場合、剥がれの大きさを測定し、100 μm 以上のものがあった場合には、不合格、100 μm 以上のものがなかった場合は、耐熱性が 350 °C 以上であると判断し、合格と判定した。

[湿度膨張係数の測定]

作成したポリイミド金属積層体を、ステンレス及び銅箔を 40 °C に加熱した塩化第二鉄液溶液でエッティングにより除去し、サーモメカニカルアナライザー（日本ブルカーエイエックスエス社製）に露点制御ガス発生装置（日本ブルカーエイエックスエス社製）から発生した水蒸気ガスを導入し、温度を 32°C に保持し、相対湿度を 20 %、40 %、60 %、80 % に変化させ、各相対湿度における膨張率を測定し、平均の湿度膨張係数を求めた。

[エッティング速度の平均値測定]

金属箔上にポリイミド系樹脂を形成し、ポリイミド系樹脂の厚みを測定し、金属箔を残したままの状態で、80 °C の 50 % 水酸化カリウム水溶液に浸漬し、ポリイミド系樹脂が全てなくなる時間を測定した。初期のポリイミド系樹脂の厚みを、ポリイミド系樹脂が全て無くなく時間で割った値をエッティング速度の平均値とした。

[加熱後のピール強度測定]

加熱後のピール強度は、短辺 25 mm、長辺 50 mm の大きさに切り出し、その中央部に 3.2 mm 幅の金属部を残したピール試験片を雰囲気温度 340 ~ 350 °C のオーブン中に 60 分間放置し、その後オーブンから取り出し、ピール試験片が 40 °C 以下の温度になった後に測定を行う。測定には、東洋精機製ストログラフを用い、23 °C、50 % RH の環境下で測定を行った。1つのサンプルに対し、ピール強度を 5 点測定し、5 点の平均値を加熱後のピール強度とした。

また、実施例等に用いた溶剤、酸二無水物、ジアミンの略称は以下の通りである。

DMAc : N, N' -ジメチルアセトアミド

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

PPD : p-フェニレンジアミン

ODA : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

m-BP : 4, 4' -ビス(3-アミノフェノキシ) ビフェニル

APB : 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ) ベンゼン

APB5 : 1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン

DABP : 3, 3' -ジアミノベンゾフェノン

TMHQ : p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)

TMEG : 3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物

ESDA : 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン-3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸二無水物

B P D A : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

合成例 1

<熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

5 表 1 に記載したテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを秤量し、
1000 ml のセパラブルフラスコの中で DMAc 630 g に窒素気流下にて溶解させた。溶解後、6 時間攪拌を続けて重合反応を行ない、熱可塑性ポリイミド前駆体ワニス A～G を得た。

(表 1)

導入量(モル)	A	B	C	D	E	F	G
BTDA	0.08	0.06	0.02	0.06	0.06	0.07	0.11
PMDA	0.16	0.10	0.10	0.09	0.12	0.14	0.11
TMHQ		0.02					
TMEG			0.07				
ESDA				0.02			
APB	0.24	0.19	0.19	0.18			0.23
APB5					0.18		
m-BP						0.21	

合成例 2

<熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

表 2 に記載したテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを秤量し、1000 ml のセパラブルフラスコの中で DMAc 630 g に窒素気流下にて溶解させた。溶解後、6 時間攪拌を続けて重合反応を行ない、熱可塑性ポリイミド前駆体ワニス H～K を得た。

(表 2)

導入量(モル)	H	I	J	K
BTDA	0.01		0.15	0.09
PMDA	0.24	0.16	0.07	0.19
BPDA		0.08		
APB	0.25	0.24	0.23	
ODA				0.29

合成例 3

<非熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

ジアミン成分として PPD を 7.7 モル、 ODA を 1.15 モル、
20 m-BP を 1.15 モル秤量した。テトラカルボン酸成分として、 B

PDAを5.4モル、PMDAを4.45モル秤量した。DMAcとNMP混合溶媒に溶解し混合した。溶媒の比率は、前者23重量%、後者77重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度はE型粘度計にて25°Cにおいて30000cpsであり、塗工に適したものであった。

実施例1

〈ポリイミドステンレス積層体の製造〉

市販のステンレス箔（新日鐵社製、商品名：SUS304H-TA、厚み：20μm）上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例1のA～Gのポリアミック酸ワニスをそれぞれ塗布し、乾燥を行い7種の片面金属積層体を作成し、さらに同種のステンレス箔を積層し、熱圧着を行い、ポリイミドステンレス積層体A'～G'を作製した。ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーティングを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは13μmであった。尚、乾燥条件は100°C、150°C、200°C、250°C、300°Cで各5分間段階的に熱処理を行なった。熱圧着条件は、270°C、50kgf/cm²、30分間であった。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミドステンレス積層体を用いて、耐熱性と加熱後のピール強度を前述のように測定した。また、ステンレス箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッティング除去し、前述の方法によりエッティング速度の平均値を測定した。また、さらにステンレス箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッティング除去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表3に示す。

(表3)

	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
エッティング速度(μm/min)	1.3	1.5	1.6	1.2	1.3	1.2	1
湿度膨張係数(ppm/%RH)	16	18	18	18	13	16	16
加熱後のピール強度(kN/m)	1.3	1.1	1.1	1.3	1.4	1.2	1

実施例 2

〈ポリイミド金属積層体の製造〉

市販の銅合金箔（オーリン社製、商品名：C 7 0 2 5、厚み：1 8 μ m）上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例 1 の A～G のポリアミック酸ワニスをそれぞれ塗布し、乾燥を行い、次いで、非熱可塑性ポリイミドとして、合成例 3 のポリアミック酸ワニスを塗布、乾燥を行ない、さらに、合成例 1 の A～G のポリアミック酸ワニスをそれぞれ塗布し、乾燥を行い、片面ポリイミド金属積層体を得、さらに市販のステンレス箔（新日鐵社製、商品名 S U S 3 0 4 H-T A、厚み 2 0 μ m）を積層し、熱圧着を行うことにより、ポリイミド金属積層体 A''～G'' を作製した。合成例 1 のポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーティングを使用し、合成例 3 のポリアミック酸ワニスの塗布には、ダイコーティングを使用した。塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みはそれぞれ 2 μ m、1 1 μ m であった尚、乾燥条件は 1 0 0 °C、1 5 0 °C、2 0 0 °C、2 5 0 °C、3 0 0 °C、3 5 0 °C で各 5 分間段階的に熱処理を行なった。熱圧着の条件は、2 7 0 °C、5 0 kgf/cm²、1 時間 3 0 分であった。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体を用いて、耐熱性及び加熱後のピール強度を前述のように測定した。また、ステンレス箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッティング除去し、前述の方法によりエッティング速度の平均値を測定した。さらに、銅箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッティング除去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表 4 に示す。

25 (表 4)

	A''	B''	C''	D''	E''	F''	G''
耐熱性	合格						
エッティング速度(μm/min)	1.1	1.3	1.3	1	1.1	1.1	1
湿度膨張係数(ppm/%RH)	11	12	12	12	10	11	11
加熱後のピール強度(kN/m)	1.3	1.1	1.1	1.3	1.4	1.2	1

実施例 3

〈両面接着シートの製造〉

非熱可塑性ポリイミド層として、市販のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業社製、商品名：アピカル（登録商標）12.5 NPI、厚み：5 12.5 μm）の両面に合成例1のA～Gのポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、両面接着シートを作製した。合成例1の熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーティングを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の総厚みは18 μmであった。尚、乾燥条件は100°C、150°C、200°C、250°C、300°Cで各5分間段階的に熱処理を行なった。

〈熱プレスの実施〉

金属として、銅合金箔（オーリン社製、商品名：C7025（特注銘柄）、厚み：18 μm）とステンレス箔（新日鐵株式会社製、商品名：SUS304H-TA、厚み：20 μm）を使用した。両面接着シートにC7025とSUS304H-TA箔を各々重ね合わせたものをクッション材（金陽株式会社製、商品名：キンヨーボードF200）ではさみ、加熱プレス機で250°C、70 kg/cm²の条件下で、60分間加熱圧着して、SUS304H-TA/熱可塑性ポリイミド/非熱可塑性ポリイミド/熱可塑性ポリイミド/C7025の5層からなるポリイミド金属積層体A'''～G'''を作製した。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体A'''～G'''を用いて、耐熱性及び加熱後のピール強度を前述のように測定した。また、ステンレス箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッティング除去し、前述の方法によりエッティング速度の平均値を測定した。ステンレス箔と銅合金箔を塩化第二

鉄水溶液を用いてエッチング除去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表5に示す。

(表5)

	A'''	B'''	C'''	D'''	E'''	F'''	G'''
耐熱性	合格						
エッチング速度(μm/min)	1.5	1.7	1.8	1.4	1.5	1.4	1.2
湿度膨張係数(ppm/%RH)	16	17	17	17	15	16	16
加熱後のピール強度(kN/m)	1.3	1.1	1.1	1.3	1.4	1.2	1

実施例1～3のポリイミド金属積層体をハードディスク用サスペンションとして加工した場合、ポリイミドのエッチング速度が速く、加工形状も良好なものが得られ、高生産性・高品質のサスペンションを製造可能であった。

比較例1

<ポリイミド金属積層体の製造及び評価>

熱可塑性ポリイミドとして合成例2のH～Kの熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例1と同様の方法で、ポリイミド金属積層体H'～K'を製造し、評価を行なった。結果を表6に示す。

(表6)

	H'	I'	J'	K'
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッチング速度(μm/min)	1.6	1.4	0.5	1.4
湿度膨張係数(ppm/%RH)	18	16	16	25
加熱後のピール強度(kN/m)	0.5	0.60	0.8	0.3

比較例2

<ポリイミド金属積層体の製造及び評価>

熱可塑性ポリイミドとして合成例2のH～Kの熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例2と同様の方法で、ポリイミド金属積層体H''～K''を製造し、評価を行なった。結果を表7に示す。

(表7)

	H''	I''	J''	K''
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッチング速度(μm/min)	1.5	1.5	0.9	1.5
湿度膨張係数(ppm/%RH)	13	11	11	21
加熱後のピール強度(kN/m)	0.5	0.60	0.8	0.3

20 比較例3

〈ポリイミド金属積層体の製造及び評価〉

熱可塑性ポリイミドとして合成例2のH～Kの熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例3と同様の方法で、ポリイミド金属積層体H'～K'を製造し、評価を行なった。結果を表8に示す。

5 (表8)

	H'	I'	J'	K'
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッティング速度(μm/min)	1.8	1.6	0.8	1.6
湿度膨張係数(ppm/%RH)	17	17	17	22
加熱後のピール強度(kN/m)	0.5	0.60	0.8	0.3

比較例1～3のポリイミド金属積層体をハードディスク用サスペンションとして使用した場合、ポリイミドのエッティング速度が遅く、ポリイミドの形状も設計値から大きくずれ、サスペンションとして望まれる形状のものが製造できなかった。

10

産業上の利用の可能性

本発明のポリイミド金属積層体は、ポリイミドのウェットエッティング性、金属箔の回路加工性に優れ、また耐熱性が良好であるためハードディスク用サスペンションとして好適に利用される。

15

請求の範囲

1. ポリイミド系樹脂の両側に銅箔及びステンレス箔、もしくは両側にステンレス箔が形成されたポリイミド金属積層体において、ステンレス箔もしくは銅箔に接するポリイミド系樹脂が、耐熱温度 350 °C 以上であり、32 °C における湿度膨張係数が 1 ~ 20 ppm/%RH であり、且つ 80 °C、50 wt % 水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が 1.0 μm/min 以上であり、更に 350 °C、60 分加熱後のピール強度が 1.0 kN/m 以上であることを特徴とするポリイミド金属積層体。
10. 2. ステンレス箔もしくは銅箔に接しているポリイミド系樹脂が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するテトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエster)無水物)、3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせたものであり、且つ 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が使用する全テトラカルボン酸二無水物の 5 モル% 以上、50 モル% 以下である請求の範囲第 1 項に記載のポリイミド金属積層体。
20. 3. ステンレス箔もしくは銅箔に接しているポリイミド系樹脂が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用する全テトラカルボン酸二無水物の 50 モル% 以上がピロメリット酸二無水物である請求の範囲第 1 項に記載のポリイミド金属積層体。
25. 4. ステンレス箔もしくは銅箔に接しているポリイミド系樹脂が、

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するジアミンとして、1，3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4，4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3，3'-ジアミノベンゾフェノン、1，3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを含むものである請求の範囲第1項に記載のポリイミド金属積層体。

5. 請求項1～4記載のポリイミド金属積層体から製造されるハードディスク用サスペンション。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/001316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁷ B32B15/08, H05K1/05, G11B5/60, 21/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ B32B15/08, H05K1/05, G11B5/60, 21/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-240194 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0064] to [0069] & WO 2002-64364 A1	1-5
X	JP 9-102656 A (Nitto Denko Corp.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; Par. No. [0001] & US 6117616 A	1-5
X	JP 2001-315256 A (Kaneka Corp.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claims (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 April, 2004 (30.04.04)	Date of mailing of the international search report 18 May, 2004 (18.05.04)
----------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
----------------------------------------------------------------	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/001316

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-198523 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims (Family: none)	1-4
A	WO 01/99124 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 December, 2001 (27.12.01), Claims & US 2004/43232 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.C1' B32B15/08, H05K1/05, G11B5/60, 21/21

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.C1' B32B15/08, H05K1/05, G11B5/60, 21/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-240194 A (大日本印刷株式会社) 2002.08.28 特許請求の範囲、段落【0064】～【0069】 & WO 2002-64364 A1	1-5
X	JP 9-102656 A (日東電工株式会社) 1997.04.15 特許請求の範囲、段落【0001】 & US 6117616 A	1-5
X	JP 2001-315256 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.11.13 特許請求の範囲	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 健史

4S 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	(ファミリーなし) JP 2001-198523 A (三井化学株式会社) 2001.07.24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 01/99124 A1 (大日本印刷株式会社) 2001.12.27 特許請求の範囲 & US 2004/43232 A1	1-4